

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-140362
(43)Date of publication of application : 07.12.1978

(51)Int.Cl. B29C 3/00

(21)Application number : 51-133472 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 05.11.1976 (72)Inventor : TAKOI KENJI
YAMAMOTO NAOKI

(54) CONTINUOUS PLATE MANUFACTURE BY FACING BELTS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a plate having improved optical properties and thickness accuracy free from optical distortion, by maintaining both side ends of belts in the width direction in the heat polymerization zone at a higher temperature than the central part until the polymerizable material fed to the molding part becomes an unflowing state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ Int.Cl.³

B 29 D 7/12

識別記号

庁内整理番号

6653-4F

⑭ 公告 昭和58年(1983)11月2日

発明の数 1

(全7頁)

1

⑭ 対向ベルト式連続製板方法

⑯ 特 願 昭51-133472

⑰ 出 願 昭51(1976)11月5日

⑱ 公 開 昭53-140362

⑲ 昭53(1978)12月7日

⑳ 発 明 者 蛸井 健治

大竹市黒川3丁目2-1

㉑ 発 明 者 山本 直己

大竹市東栄1丁目10-9

㉒ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉓ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

㉔ 特許請求の範囲

1 ある間隔をもつて対向して走行する2個のエンドレスベルトの対向面と2個のベルトの両側端付近で挟まれた状態でベルトの走行に追隨して走行するガasketにより形成される成型空間部に、その上流端より重合性原料を連続的に供給し、これを前記成型空間部で連続的に加熱して重合硬化せしめ、その下流端より板状の重合物として取り出す連続製板方法において、前記成型空間部へ供給された重合性原料の重合が進み、流動不能な状態となるまでの加熱重合帯域におけるベルト巾方向の両側端部を中央部より高温に保持することを特徴とする連続製板方法。

2 重合性原料がメタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体またはその部分重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の連続製板方法。

3 重合性原料の重合が進み、流動不能となるまでの加熱重合帯域の加熱媒体として温水を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の連続製板方法。

4 重合性原料の重合が進み、流動不能となるまでの加熱重合帯域において、ベルト巾方向の両側

端部のみを加熱することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の連続製板方法。

5 重合性原料の重合が進み、流動不能となるまでの加熱重合帯域において、加熱媒体量をベルト巾方向の両側端部の方がその中央部より多くしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の連続製板方法。

10 6 重合性原料の重合が進み、流動不能となるまでの加熱重合帯域において、加熱媒体の温度をベルト巾方向の両側端部の方がその中央部より高温に保持することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の連続製板方法。

15 7 重合性原料の重合が進み、流動不能となるまでの加熱重合帯域において、遮蔽板により加熱媒体の中央部への移動を遮蔽することを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の連続製板方法。

発明の詳細な説明

20 本発明は、重合性原料をある間隔をもつて対向して走行する2個のエンドレスベルトの対向面と2個のベルトの両側端付近で挟まれた状態でベルトの走行に追隨して走行するガasketにより形成される成型空間部に、その上流端より連続的に供給し、これを該成型空間部で加熱重合せしめて下流端より板状の重合物として取り出す連続製板方法に関する。

30 重合性原料、特にメタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体(以下モノマーと略称する。)又はその部分重合体(以下シラップと略称する。)を重合して無限長の板状の重合物(以下板と略称する。)を連続的に製造する方法として、相対するベルト面が同一方向へ同一速度で走行するよう配置した2枚の
35 エンドレスベルト(以下ベルトと略称する。)の相対するベルト面と、それらの両側端部でベルト面に挟まれた状態で走行する連続したガasket

とで囲まれた成型空間部に、その一端より重合性原料を供給し、ベルトの走行と共に重合させその他端より板を取り出す方法が例えば米国特許第2,500,728号、同第3,376,371号、同第3,371,383号、ならびに同第3,872,197号明細書等により知られている。

一般に、ベルトの走行と共に重合が行われる様に重合帯域が設けられている。この重合は、水、空気の如き加熱媒体、あるいは赤外線などを用いベルトの背面から加熱することによって行われるのが普通であり、好ましくは前記モノマーの沸点、即ちほぼ100℃より低い温度で加熱する第一の重合帯域とほぼ100℃より高い温度に加熱して重合を完結させる第二の重合帯域とで実施され、更にその後冷却してベルトから板を取り出す方法が採用される。

しかし、上述の製板方法はたとえ、相対するベルト面の間隔をベルト巾方向に一定に保持する操作を行つたとしても、得られる板はベルト巾方向に板厚の変動を生じ、それが光学歪となつて著しく板の外観を損うという欠点を生じる。近年、生産性向上のためベルトは拡大化の傾向にあるが、この場合、特に影響が大きい。

本発明は、上述の如き対向ベルト式連続製板方法において、板厚精度が良好で光学歪がなく光学的性質の優れた板を得ることを目的とするものである。

本発明の要旨とするところは、ある間隙をもつて対向して走行する2個のエンドレスベルトの対向面と2個のベルトの両側端付近で挟まれた状態でベルトの走行に追隨して走行するガasketにより形成される成型空間部に、その上流端より重合性原料を連続的に供給し、これを前記成型空間部で連続的に加熱重合して硬化せしめて下流端より板状の重合物として取り出す連続製板方法において、前記成型空間部へ供給された重合性原料の重合が進み、流動不能になるまでの加熱重合帯域におけるベルト巾方向の両側端部をその中央部より高温に保持することを特徴とする連続製板方法にある。

具体的には、前記成型空間部へ供給された重合性原料の重合が進み、流動不能になるまでの加熱重合帯域、即ち第一の重合帯域の上流側において、加熱媒体をベルト巾方向の両側端部のみに供給す

る方法、またベルト全巾にわたつて加熱媒体を供給する場合においても、ベルト巾方向の中央部に比べ両側端部に供給される加熱媒体の量を多くするか、あるいは温度を高くする方法等が挙げられる。

前記した通りベルト巾方向の両側端部をその中央部より高温に保持する帯域は、重合性原料がベルトとガasketにより形成される成型空間部に供給され、加熱重合帯域にはいつた直後から重合が進み、実質上流動不能な状態となるまでの間である。それ以降、即ち流動不能になつた状態での帯域でベルト巾方向の両側端部をその中央部より高温に保持しても、ほとんどその効果は認められない。

ベルト巾方向の両側端部は、ベルト材質、巾によつても変りうるが通常工業的に用いられる巾1000mm以上のベルトの場合、ベルトの両側端より測定して全巾に対する比率が0.8以下、好ましくは0.6以下の範囲をいう。

また本発明実施に際して、重合の進行と共にこの比率は変えることができるが、ベルトの両側端より測定して全巾に対して0.8の範囲以内である。

なお、加熱重合帯域における加熱方式は、本発明を遂行でき得るものであればどのような加熱方法を用いても差しつかえないが、温水スプレーが好ましい。

以下図面に基つて説明する。

第1図は対向ベルト式連続製板方法を実施する装置の全体を示し、上下に位置したエンドレスベルト1, 1'は、主プーリ2, 3及び2', 3'により張力を与えられ、同一方向へ、同一速度で走行するよう駆動される。上下対になつたロール群4, 4'はベルト1, 1'をあらかじめ定めた間隙に支持し、製品として取出される板の板厚を規制する。

触媒その他の助剤類を混合された重合性原料は、定量ポンプ5を用いてベルトの上流端に設置された注入装置6により、ベルト1, 1'とその両側端付近のガasket7, 7'とで囲まれた成型空間部に供給される。

成型空間部に注入された重合性原料は、温水スプレー装置8, 8'によりベルト背面に温水を散布し、加熱重合させる第一の重合帯域および更に速赤外ヒーター9, 9'により加熱し重合を完了させる第二の重合帯域とを通過して重合せしめられ、

次いで冷却又は保温帯域10, 11で冷却され製品としての板状重合物が連続的に取り出される。

重合性原料としてメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする不飽和単量体またはその部分重合体を用いる場合、温水温度としては100℃以下の任意の温度を用いることができるが、装置の大型化を避け、生産性を上げるために可及的急速に重合せしめることが好ましく、一般には60～95℃程度の温度が用いられる。

本発明は、この連続製板装置により実施されるが、特に温水スプレー装置8, 8'に改良を施す。本発明を実施する態様として温水スプレー装置のノズルの配置例を第4, 5, 6, 7, 8及び9図に示す。

第2及び3図は、従来の温水スプレー装置を示し、スプレーノズル81はベルト1, 1'の背面に一樣に温水を散布するよう配置され、加熱重合帯域におけるベルト巾方向の両側端部と中央部との温水温度を等しくしてあるため、得られる板状重合物の板厚精度ならびに光学的性質が良好でない。

第4及び5図は本発明を実施する一態様を示し、加熱重合帯域における重合性原料の重合が進み流動不能になるまでの帯域のベルト巾方向の両側端部のみを加熱する場合である。重合性原料は注入装置6より主プーリ2により張られた上ベルト1と下ベルト1'との間に注入される。該帯域の温水スプレーのノズル81は、ベルト巾方向の両側端部のみに設けられる。

第6図は、該帯域に於て温水スプレーノズル81を配置したベルト両側端部のベルト全巾に対する比率を、供給された重合性原料の重合の進行と共に変えた場合を示す。

第7図は、該帯域において、ベルト全巾にわたってスプレーを施すが、ベルト中央部の温水スプレーノズル81'径を両側端部のそれに比べ小さくすることにより、ベルト背面に散布される温水量をベルト中央部に比べ両側端部において多くした場合を示す。

また、温水量を変える手段として、ベルト両側端部温水スプレーノズルと中央部温水スプレーノズルとの温水配管を別系統として、中央部に比べ両側端部の温水圧を高くしてもよい。ベルト両側端部および中央部に散布される最適な温水量比は温水温度、開始剤濃度および重合性原料としてシ

ラップを用いた場合、その初期重合率等の重合条件によつて変動するが、ベルト巾方向の中央部の両側端部に対する散水量比を0.8以下程度にするのが好ましい。この比率は重合の進行と共に変動させることも可能である。

第8図は、該帯域に於て、ベルト全巾にわたって温水スプレーを施す実施態様であり、ベルト両側端部スプレーノズル81と中央部スプレーノズル81'との温水配管82, 82'を別系統として、温水温度をベルト中央部に比べ両側端部において高くする。

ベルト両側端部と中央部に散布される温水の最適な温度差は重合条件によつて変動するが、ベルト両側端部に散布される温水温度を中央部に比べ、5℃以上高くするのが好ましい。

この温水の温度差は、重合の進行と共に変動させることも可能である。

第9図は、温水スプレーノズル81とベルト1背面との間に遮蔽板83を設置し、ベルト両側端部に比べ中央部の加熱量を少なくした実施態様を示す。84は遮蔽板83の支持体である。この場合、両側端部への温水スプレー量は、重合性原料の重合の進行と共に任意に変更でき、遮蔽板の形状も変更し得る。

なお対向して走行するベルトが上下に位置する場合、重合性原料の重合が進み流動不能状態となるまでの帯域において、本発明に加えて、例えば上ベルト側のみを加熱する等の方法によつて上ベルト側を下ベルト側より高温に保持すると光学歪の均一性の点でさらに有効である。

本発明に用いられる重合性原料は、特にメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とし、これと他の不飽和単量体からなる単量体混合物であつて、好ましくはメタクリル酸メチル90重量%以上からなる。他の不飽和単量体としてはメタクリル酸メチルと共重合可能なモノエチレン性不飽和化合物及び多官能性化合物が挙げられる。モノエチレン性不飽和化合物としては、例えばメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、スチレン等が挙げられる。

多官能性化合物としては、例えばグリコールジメタクリレート、アリルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートなど

が挙げられる。

また、前記重合性原料が流動性を失わない範囲でこれらのモノマーに相当量の重合体を溶解または懸濁した混合物または部分的に重合したシラツプを用いることができる。

前記重合性原料には重合触媒を混用する。重合触媒としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド等のフリーラジカル触媒を使用することもできる。酸化還元系の重合触媒たとえばパーオキサイド類とアミン類を組み合わせ使用することもできる。

重合性原料には重合を阻害しない範囲で各種の添加剤、例えば安定剤、可塑剤、重合調節剤、充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。所望ならば、製品品質に事実上悪影響を及ぼさぬ範囲で剝離剤を添加してもよい。

以下実施例について説明する。実施例中%は重量%を意味する。

実施例1～6、比較例1

重合率25%のメタクリル酸メチルシラツプ（粘度約12ポイズ、20℃）に対し、重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリル300 μ mおよび剝離剤としてジオクチルスルホサクシネート15 μ mを混合した重合性原料を用い、厚さ6 μ mの板状重合物を製造した。使用した装置は第1図、第4図および第5図に図示せるものと同様である。研磨された厚み1.5 μ m、巾3000 μ mのステンレス鋼製エンドレスベルト1, 1'が上下平行にそれぞれ直径2100 μ mの主プーリ2, 2', 3, 3'で油圧によつて10 μ kg/ μ mの張力で緊張されており、ベルトは主プーリ2, 2', 3, 3'を駆動することによつて毎分1.5 μ mの速度で走行せしめられる。重合性原料は定量ポンプ5により注入装置6を通じて供給し、同時にベルト両側端部をシールするため、相当量の可塑剤を混入したポリ塩化ビニル製中空パイプをガスケツト7, 7'として上下ベルト1, 1'の相対する面の両側端付近に挟み

込む。重合性原料の供給から板状製品を取出すまでの帯域は全長100 μ mで、前半66 μ mは400 μ m間隔で配列されたローラ群4, 4'でベルト1, 1'両面間距離を規制し、ベルト1, 1'背面より80℃の温水をスプレー状に散布して加熱する第一の重合帯域であり、後半34 μ mは遠赤外線ヒーターによる140℃迄の昇温と温度保持を行う第二の重合帯域9, 9'および空気ブローによる冷却帯域10, 11より構成されている。第一の重合帯域における該帯域の温水スプレーノズル81を第4図および第5図の如く配置し、ベルト両側端部のみスプレーする場合、スプレーノズル81の配置されたベルト両側端部のベルト全巾に対する比率、および加熱重合帯域におけるベルト両側端部のみスプレーする帯域の長さを種種変え製板した結果と、第2図及び第3図の如き従来のスプレーノズル配置により製板した場合の比較例の結果を表-1に示す。これらの結果から、第一の重合帯域の該帯域におけるベルト両側端部のみの温水スプレーによる効果が極めて優れていることがわかる。また、光学歪は板厚精度が良好になるに伴い軽減されていた。

表 - 1

25		スプレーノズルの配置された両側端部	ベルト全巾	両側端部のみのスプレー実施帯域長(m)	巾方向板厚精度の程度*
	実施例 1	0.2	6	A	
30	# 2	0.6	6	A	
	# 3	0.8	6	B	
	# 4	0.5	15	A	
	# 5	0.5	9	A	
35	# 6	0.5	3	B	
	比較例 1	—	—	D	

* 巾方向板厚精度の程度

A: 設定板厚に対し $\pm 1\%$ 未満

B: " $\pm 1\%$ 以上 $\pm 2\%$ 未満

C: " $\pm 2\%$ 以上 $\pm 4\%$ 未満

D: " $\pm 4\%$ 以上

実施例 7

第一の重合帯域の該帯域の温水スプレーを第6

図の如く、重合帯域の該帯域6mにおいてベルトの走行に伴い、スプレー実施領域を広くしていくよう温水スプレーを配置した以外は実施例1と全く同様な条件で製板を行なった。その結果、極めて板厚精度および光学歪の良好な板が得られた。

実施例 8~10

加熱重合帯域のスプレーを第7図の如く、該帯域である上流端より6mの帯域において、ベルト全巾に対する比率0.5の、中央部のスプレーノズルの直径を両側端部に比べ小さくし、温水散布量を少くし、中央部の両側端部に対する散水量比を0.2, 0.4, 0.6とした以外は実施例1と全く同様な条件で製板を行なった。その結果を表-2に示した。得られた板は板厚精度および光学歪の良好なものであつた。

表 - 2

	中央部の両側端部 に対する散水量比	巾方向板厚 [*] 精度の程度
実施例 8	0.2	A
" 9	0.4	A
" 10	0.6	B

* A: 設定板厚に対して±1%未満
B: " ±1%以上±2%未満
C: " ±2%以上±4%未満
D: " ±4%以上

実施例11及び12、比較例2

重合率25%のメチルメタクリレートシラップに対し、アゾビスジメチルバレロニトリル600ppmおよびジオクチルスルホサクシネート10ppmを混合した重合性原料を用い、ベルト速度を2.5m/分、板厚みを4mmとし、該帯域のスプレーを第8図の如く、上流端より6mの帯域においてベルト全巾に対する比率0.5の両側端部スプレーノズルよりスプレーされる温水温度を85℃とし、中央部よりスプレーされる温水温度を種々変え、前記6mの帯域以降は均一に82℃の温水をスプレーした以外は実施例1と全く同様な条件で製板を行ない、その結果を表-3に実施例11及び12として示した。このように、得られた板は、板厚精度および光学歪が良好であつた。

一方、比較例2として前記6m帯域における中央部スプレーノズルよりスプレーされる温水温度

を両側端部よりスプレーされる温水温度の85℃と同じ85℃とした以外は実施例11及び12と全く同様な条件で製板を行なったところ、表-3に示す如く板厚精度が悪く、光学歪も不良であつた。

表 - 3

	側端部 温水温度	中央部 温水温度	板厚精度 [*] の程度
実施例11	85	40	A
" 12	85	60	B
比較例 2	85	85	D

* A: 設定板厚に対して±1%未満
B: " ±1%以上±2%未満
C: " ±2%以上±4%未満
D: " ±4%以上

実施例 13

重合率20%のメタクリル酸メチルシラップに対し、エチレングリコールジメタクリレート0.1%、重合触媒としてアゾビスジメチルバレロニトリル200ppmおよび剝離剤としてジオクチルスルホサクシネート20ppmを混合した重合性原料を用い、第一の重合帯域の温水温度を78℃、板厚を5mmとし、第一の重合帯域のスプレーを第9図の如く重合帯域9mにおいて放物線状の遮蔽板83をスプレーノズル81とベルト1背面間に設置した他は実施例1と全く同様な条件で製板を行なった結果、極めて板厚精度および光学歪の良好な板が得られた。

図面の簡単な説明

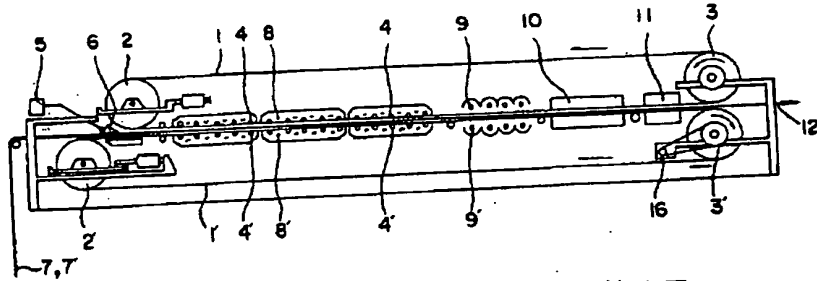
第1図は本発明方法の実施に用いる対向ベルト式連続製板装置の一例を示す正面図、第2及び3図は加熱重合帯域の従来の温水スプレーノズルの配置を示す一部切欠平面図および縦断側面図、第4, 6, 7, 8及び9図は本発明の実施に用いる加熱重合帯域における重合性原料の重合が進み流動不能な状態となるまでの帯域の温水スプレーノズルの配置を示す一部切欠平面図および第5図はその縦断側面図である。

各図において1, 1'はエンドレスベルト、5は重合性原料供給用の定量ポンプ、6は重合性原料の注入装置、7, 7'はガスカート、8, 8'は温水スプレー装置、12は板状重合物、81, 81'は

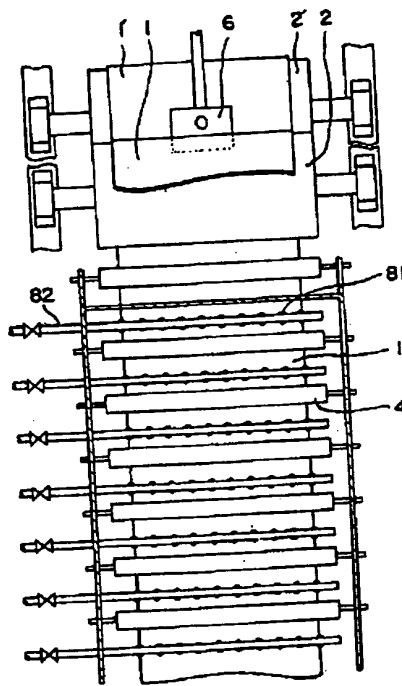
温水スプレーノズル、82、82'は温水配管、83

は遮蔽板、84はその支持体である。

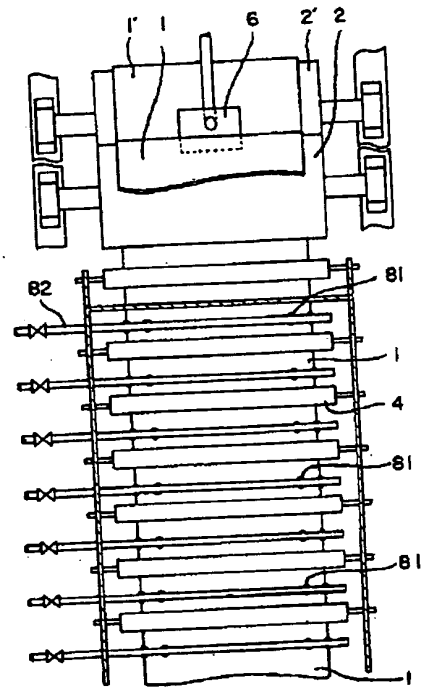
第1図



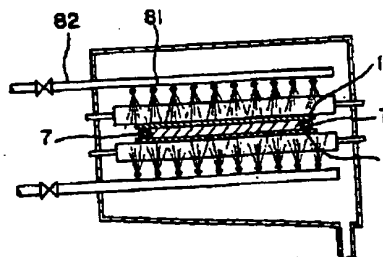
第2図



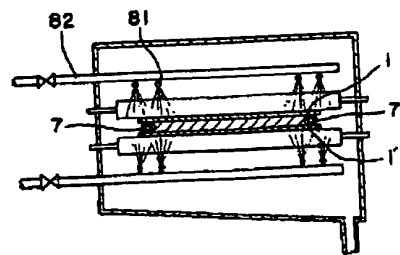
第4図



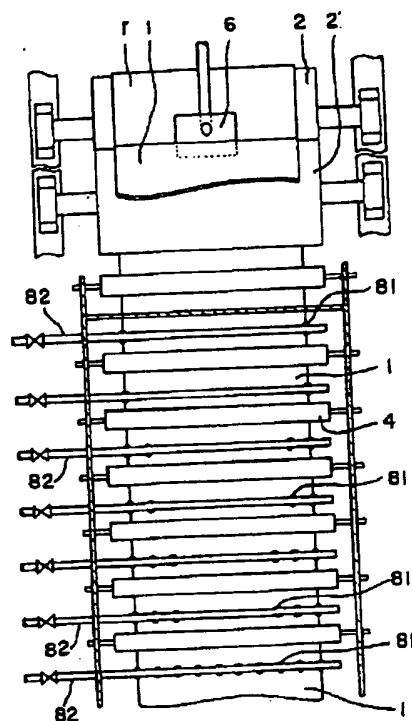
第3図



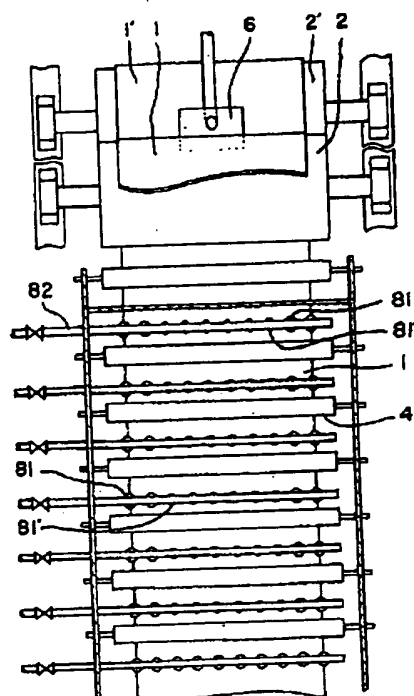
第5図



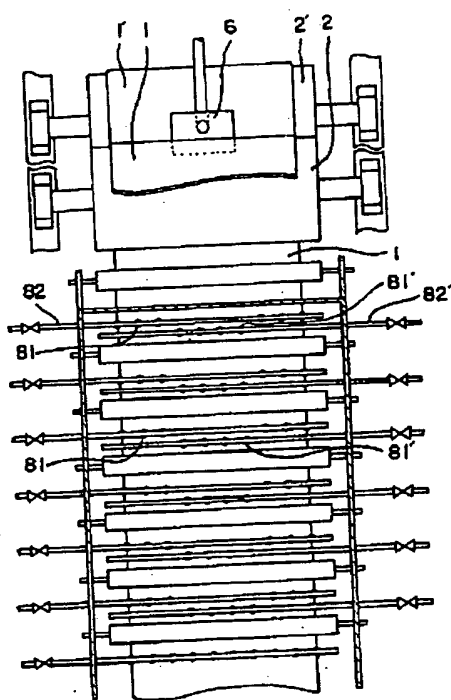
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

